

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-072949

(43)Date of publication of application : 16.03.1999

(51)Int.Cl. G03G 9/08
G03G 9/087

(21)Application number : 10-172347

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 19.06.1998

(72)Inventor : AZUMA HIDETOSHI
YAMAMOTO HIROSHI

(30)Priority

Priority number : 09182963 Priority date : 24.06.1997 Priority country : JP

(54) DEVELOPING AGENT FOR ELECTROPHOTOGRAPHY AND IMAGE FORMING METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a developing agent for electrophotography, which has excellent fluidity and storage stability and is almost free from lowering the image quality caused by the change of the circumstance, and to provide an image forming method using the agent.

SOLUTION: This non-magnetic one component developing agent is obtained by stirring the core monomers comprised of styrene and n-butyl acrylate and carbon black, etc., to mix and disperse homogeneously, polymerizing the mixture thus obtained, adding methyl methacrylate to the polymer thus obtained, again polymerizing to obtain a dispersion of polymer particles for developing agent, then adjusting the pH of the dispersion to 5.5 by the addition of sulfuric acid, further, after dehydrating the polymer particles with a continuous belt filter and washing, again dispersing the polymer particles into water, centrifugally dehydrating the dispersion by using a siphon pillar centrifuge having a filter layer comprised of the polymer particles for filtration, which have a volume average particle diameter of about 7.8 μm , to isolate the polymer particles with the water content of 15%, drying the polymer particles to obtain polymer particles for the developing agent, furthermore adding a silica, which has been treated to be hydrophobic, to the polymer particles, and finally mixing to fix the silica on the surface of the polymer particles by using a Henschel mixer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3449221

[Date of registration] 11.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-72949

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 3 G 9/08
9/087

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

3 7 5

3 8 1

3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-172347

(22) 出願日 平成10年(1998) 6月19日

(31) 優先権主張番号 特願平9-182963

(32) 優先日 平 9 (1997) 6月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

(72) 発明者 東 秀敏

山口県徳山市那智町 2 - 1 日本ゼオン株式会社徳山工場内

(72) 発明者 山本 寛

山口県徳山市那智町 2 - 1 日本ゼオン株式会社徳山工場内

(54) 【発明の名称】 電子写真用現像剤及びそれを用いた画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 流動性及び保存性に優れ、且つ環境変動による画質低下が少ない電子写真用現像剤及びその製法、当該現像剤を用いた画像形成方法を提供する。

【解決手段】 スチレン及びn-ブチルアクリレートからなるコア用単量体と、カーボンブラック等とを攪拌、混合して、均一分散し、重合した後、メチルメタクリレートを追加して重合して現像剤用重合体粒子の分散液を得、硫酸によりpHを5.5にし、次いで、連続式ベルトフィルターを用いて、脱水、水洗浄した後、現像剤用重合体粒子を再度水に分散させて、次いで、体積平均粒径7.8マイクロの濾過用重合体粒子からなる濾過層を備えるサイホンピーラーセントリフュージを用いて、遠心濾過脱水して、含水率15%の重合体粒子を分離し、最後に乾燥を行い、現像剤用重合体粒子を得、これに、疎水化処理したシリカを添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合付着させて非磁性一成分現像剤を得た。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重合性単量体を重合して得られる現像剤用重合体粒子とその粒子表面に付着した外添剤とからなる現像剤であって、以下の手順によって得られた当該現像剤の水抽出液の pH が約 4～7 である電子写真用現像剤。

- ① 6 g を pH が約 7 のイオン交換水 100 g に分散させ、加熱し、
- ② 10 分間煮沸した後、
- ③ これに、別途 pH が約 7 のイオン交換水を煮沸させておいたものを加えて蒸発水分を補充して元の容量に戻し、
- ④ 更に室温まで冷却して水抽出液を得る。

【請求項 2】 重合性単量体を重合して得られる現像剤用重合体粒子とその粒子表面に付着した外添剤とからなる現像剤であって、以下の手順によって得られた当該現像剤の水抽出液の導電率 σ_2 が $20 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であり、 $\sigma_2 - \sigma_1$ が $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下である電子写真用現像剤。

- ① 6 g を導電率が σ_1 のイオン交換水 100 g に分散させ、加熱し、
- ② 10 分間煮沸した後、
- ③ これに、別途 pH が約 7 のイオン交換水を煮沸させておいたものを加えて蒸発水分を補充して元の容量に戻し、
- ④ 更に室温まで冷却して水抽出液を得る。

【請求項 3】 静電潜像を、請求項 1 又は 2 記載の現像剤を用いて現像して現像剤像を得、転写材に当該現像剤像を転写し、定着する現像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、現像剤及びその利用に関し、さらに詳しくは、流動性及び保存性に優れ、且つ環境変動による画質低下が少ない現像剤及びその利用に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 電子写真装置や静電記録装置等の画像形成装置において形成される静電潜像は、先ず、現像剤により現像され、次いで、形成された現像剤像は、必要に応じて紙等の転写材上に転写された後、加熱、加圧、溶剤蒸気など種々の方式により定着される。

【0003】 電子写真装置によって形成され画像是、年々、その精細さへの要求が高くなってきている。当該装置に用いる現像剤は従来、着色剤などを含有する樹脂を溶解し、粉碎し、分級して得る粉碎法現像剤が主流であったが、粒径コントロールが容易で、分級などの煩雑な製造工程を経なくても済むと言われている重合法現像剤が注目されるようになってきている。重合法現像剤としては、重合法現像剤を導電率 σ_1 なる水 20 ml 中に現像剤 1 g の割合で分散し、十分攪拌して、平衡状態にし

てから、当該重合法現像剤を濾過した濾過液の導電率 D_2 との間に $5 \mu\text{S}/\text{cm} \leq D_2 - \sigma_1 \leq 50 \mu\text{S}/\text{cm}$ なる関係を有するものが提案されている（特開平 8-248676 号公報）。この重合法現像剤は磁性鉄粉との摩擦によって帯電されるものであって、いわゆる二成分現像剤である。ところが、この二成分現像剤を、現像ロールや現像ブレードとの摩擦によって帯電させる非磁性一成分現像剤をして用いたときには、帯電量の環境依存性が大きく、環境変動による画質の低下が見られる上、流動性、保存性も低かった。非磁性一成分現像剤として、先に本出願人は、難水溶性金属化合物に起因する金属イオンの含有率が 1000 ppm 以下の重合法現像剤を提案している（特開平 8-160661 号公報）。この現像剤では、環境変動による画質低下が大幅に改善されているが、保存性及び流動性の点でさらなる改良が要望されていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、流動性及び保存性に優れ、且つ環境変動による画質低下が少ない電子写真用現像剤及びそれを用いた画像形成方法を提供することにある。本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、特定範囲の pH を有する現像剤または特定範囲の導電率を有する非磁性一成分現像剤を用いることによって、上記目的を達成できることを見いだし、この知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】 かくして、本発明によれば、

- (1) 重合性単量体を重合して得られる現像剤用重合体粒子とその粒子表面に付着した外添剤とからなる現像剤であって、以下の手順によって得られた当該現像剤の水抽出液の pH が約 4～7 である電子写真用現像剤が提供される。

- ① 6 g を分散した pH が約 7 のイオン交換水 100 g を加熱し、
- ② 10 分間煮沸した後、
- ③ これに、別途 pH が約 7 のイオン交換水を煮沸させておいたものを加えて蒸発水分を補充して元の容量に戻し、
- ④ 更に室温まで冷却して水抽出液を得る。

また、本発明によれば、

- (2) 重合性単量体を重合して得られる現像剤用重合体粒子とその粒子表面に付着した外添剤とからなる現像剤であって、以下の手順によって得られた当該現像剤の水抽出液の導電率 σ_2 が $20 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であり、 $\sigma_2 - \sigma_1$ が $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下である電子写真用現像剤が提供される。

- ① 6 g を分散した導電率が σ_1 のイオン交換水 100 g を加熱し、

- ② 10分間煮沸した後、
 ③ これに、別途pHが約7のイオン交換水を煮沸させておいたものを加えて蒸発水分を補充して元の容量に戻し、
 ④ 更に室温まで冷却して水抽出液を得る。

【0006】本発明の現像剤の好適な態様としては以下のものが提供される。

(3) 重合性単量体を重合して得られる現像剤用重合体粒子とその粒子表面に付着した外添剤とからなる現像剤であって、以下の手順であるイオン交換水煮沸抽出法によって得られた当該現像剤の水抽出液の導電率 σ_2 が20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であり、イオン交換水の導電率を σ_1 としたときの $\sigma_2 - \sigma_1$ が10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下である上記(1)の電子写真用現像剤。

(4) 重合性単量体を重合して得られる現像剤用重合体粒子とその粒子表面に付着した外添剤とからなる現像剤であって、当該現像剤1gを導電率 σ_1 の水20mlに分散して分散液を得、この分散液を十分に攪拌して平衡状態にしてから、当該分散液を濾過した濾液の導電率をD2としたとき、 $D2 - \sigma_1$ が5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 未満である前記(1)、(2)または(3)の電子写真用現像剤。

(5) 電子写真用現像剤が、非磁性一成分現像剤である前記(1)～(4)のいずれかに記載された電子写真用現像剤。

【0007】(6) 重合性単量体が、スチレン系単量体、アクリル酸またはメタクリル酸のエステル及び架橋性単量体を含有するものである前記(1)～(5)のいずれかに記載された現像剤。

(7) 重合性単量体に、さらにマクロモノマーを含有する前記(6)の現像剤。

(8) 外添剤が、二酸化ケイ素粒子である前記(1)～(7)のいずれかに記載の現像剤。

【0008】(9) 外添剤が、個数平均粒径5～20nm、好ましくは7～18nmの粒子、好適には無機酸化物粒子と、個数平均粒径20nm超過2nm以下、好ましくは30nm～1 μm の粒子、好適には無機酸化物粒子と、を組み合わせたものである前記(1)～(8)のいずれかに記載の現像剤。

(10) 現像剤用重合体粒子が、着色剤、帯電制御剤及び離型剤を含有するものである前記(1)～(9)のいずれかに記載の現像剤。

(11) 定着温度が80～140℃である前記(1)～(10)のいずれかに記載の現像剤。

【0009】(12) 体積平均粒径(d_v)が1～20 μm である前記(1)～(11)のいずれかに記載の現像剤。

(13) 体積平均粒径(d_v)／個数平均粒径(d_p)が1.7以下である前記(1)～(12)のいずれかに記載の現像剤。

(14) 長径 r_l と短径 r_s との比(r_l/r_s)が、

1～1.2である前記(1)～(13)のいずれかに記載の現像剤。

【0010】さらに、本発明によれば、

(15) 静電潜像を、前記(1)～(14)のいずれかに記載の現像剤を用いて現像して現像剤像を得、転写材に当該現像剤像を転写し、定着する現像形成方法が提供される。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の現像剤は、現像用重合体粒子と、その粒子表面に付着した外添剤とからなるものである。

【0012】現像剤用重合体粒子は、重合性単量体を重合して得られるものである。本発明を構成する現像剤用重合体粒子を得るために用いる特に好ましい重合性単量体としては、モノビニル系単量体を挙げることができる。モノビニル系単量体の具体例は、の最も好ましい例として、モノビニル系単量体を挙げることができる。具体的にはスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアクリル酸またはメタクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロピルケトン等のビニルケトン；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等の含窒素ビニル化合物；等のモノビニル系単量体が挙げられる。これらのモノビニル系単量体は、単独で用いてもよいし、複数の単量体を組み合わせ用いてもよい。これらモノビニル系単量体のうち、スチレン系単量体またはアクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体が、好適に用いられる。

【0013】更に架橋性単量体を用いることはホットオフセット改善に有効である。架橋性単量体は、2以上の重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、およびこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N、N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のジビニル化合物；3個以上のビニル基を有する化合物；等を挙げることができる。これらの架橋

性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせ用いることができる。これらの架橋性単量体は、モノビニル系単量体のような非架橋性単量体100重量部に対して、通常、0.05～5重量部、好ましくは0.1～2重量部の割合で用いられる。

【0014】また、本発明では、保存性、オフセット性と低温定着性とのバランスを良くするためにマクロモノマーを単量体として用いることが好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端にビニル重合性官能基を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000～30,000のオリゴマーまたはポリマーである。数平均分子量が小さいものを用いると、重合体粒子の表面部分が柔らかくなり、保存性が低下するようになる。逆に数平均分子量が大きいものを用いると、マクロモノマーの溶解性が悪くなり、定着性が低下するようになる。

【0015】マクロモノマーは、前記モノビニル系単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有するものが好適である。なお、マクロモノマーのT_gは、通常の示差熱計(DSC)等の測定機器で測定される値である。

【0016】本発明に用いるマクロモノマーの具体例としては、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を単独でまたは2種以上を重合して得られる重合体、ポリシロキサン骨格を有するマクロモノマー、特開平3-203746号公報の第4頁～第7頁に開示されているポリマー末端に重合性二重結合を有し、任意の繰り返し構造単位を有するものなどを挙げることができる。

【0017】これらマクロモノマーのうち、高いガラス転移温度を有する、特にスチレン、メタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを単独でまたはこれらを組み合わせて重合して得られる重合体が、本発明に好適である。マクロモノマーを使用する場合、その量は、モノビニル系単量体100重量部に対して、通常、0.01～1重量部、好適には0.03～0.8重量部である。マクロモノマーの量が少ないと、保存性、オフセット性が向上しない。マクロモノマーの量が極端に多くなると定着性が低下するようになる。

【0018】現像剤用重合体粒子には、通常、着色剤を含有させ、必要に応じて帯電制御剤、離型剤(ワックス)、着色剤用分散剤などを含有させる。

【0019】着色剤としては、黒色顔料のカーボンブラックの場合、一次粒径が20～40nmであるものを用いることが特に好ましい。20nmより小さいとカーボンブラックの分散が得られず、かぶりの多いトナーになり、一方、40nmより大きいと、多価芳香族炭化水素化合物の量が多くなって、安全上の問題が起こることがある。その他の黒色顔料として、四三酸化鉄、酸化鉄マンガ、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粒子；な

どを挙げることができる。

【0020】さらに、磁性カラートナー用染料としては、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6等が、顔料として黄鉛、カドミウムイエロ、ミネラルファーストイエロ、ネーブルイエロ、ネフトールイエロS、ハンザイエロG、パーマネントイエロNCG、タートラジンレーキ、赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガニン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダスレンブルーB、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエログリーンG等が挙げられる。

【0021】フルカラートナー用マゼンタ着色顔料としては、C. I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、163、202、206、207および209、C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. バットレッド1、2、10、13、15、23、29および35等が、マゼンタ染料としては、C. I. ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109および121、C. I. ディスパーズレッド9、C. I. ソルベントバイオレット8、13、14、21および27、C. I. ディスパーズバイオレット1などの油溶染料；C. I. ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39および40、C. I. ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27および28などの塩基性染料等が挙げられる。

【0022】フルカラートナー用シアン着色顔料としては、C. I. ピグメントブルー2、3、15、16およ

10

20

30

40

50

び17、C. 1. パットブルー6、C. 1. アシッドブルー45およびフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1〜5個置換した銅フタロシアニン顔料等が挙げられる。

【0023】また、フルカラートナー用イエロ着色顔料としては、C. 1. ピグメントイエロ1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、65、73、83、138および180、C. 1. パットイエロ1、3および20等が挙げられる。

【0024】帯電制御剤としては、一般的に用いられる正帯電性又は負帯電性の帯電制御剤を用いることが可能である。例えば、カルボキシル基又は含窒素基を有する有機化合物の金属錯体、含金属染料、ニグロシン等が挙げられる。より具体的には、スピロンブラックTRH（保土谷化学社製）、T-77（保土ヶ谷化学社製）、ボントロンS-34（オリエント化学社製）、ボントロンE-84（オリエント化学社製）、ボントロンN-01（オリエント化学社製）、コピーブルー-PR（ヘキスト社製）、4級アンモニウム塩含有樹脂、スルホン酸基含有樹脂等の帯電制御樹脂を挙げることができる。上記帯電制御剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.01〜10重量部、好ましくは0.03〜5重量部を用いる。

【0025】離型剤としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレン等の低分子量ポリオレフィン、ワックス等を例示することができる。上記離型剤は、モノビニル系単量体100重量部に対して、通常、0.1〜20重量部、好ましくは1〜10重量部を用いることが好ましい。

【0026】本発明においては、着色剤のトナー粒子中への均一分散等を目的として、オレイン酸、ステアリン酸等の脂肪酸あるいはNa、K、Ca、Mg、Zn等の金属からなる脂肪酸金属塩、シラン系またはチタン系カップリング剤等の分散助剤；などを使用してもよい。このような滑剤や分散剤は、着色剤の重量を基準として、通常、1/1000〜1/1程度の割合で使用される。

【0027】このほか、分子量調整剤などを用いることもできる。分子量調整剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；などを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前、あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、単量体100重量部に対して、通常、0.01〜10重量部、好ましくは0.1〜5重量部の割合で用いられる。

【0028】本発明に用いる分散安定剤は、難水溶性金属化合物のコロイドを含有するものが好適である。難水溶性金属化合物としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウ

ム、などの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、などの炭酸塩；りん酸カルシウムなどのりん酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタンなどの金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄の金属水酸化物；等を挙げることができる。これらのうち、難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有する分散剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、画像の鮮明性向上するので好適である。

【0029】重合性単量体の重合は、通常、懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法などによって行われる。本発明においては、特に、懸濁重合法によって重合を行うのが好ましい。懸濁重合法において用いられる分散剤は、難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する分散剤であるのが好ましく、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを約7以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属塩との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いることが好ましい。

【0030】本発明に用いる難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布D50（個数粒径分布の50%累積値）が0.5μm以下で、D90（個数粒径分布の90%累積値）が1μm以下であることが好ましい。

【0031】分散剤は、後記の単量体等組成物100重量部に対して、通常、0.1〜20重量部の割合で使用する。この割合が0.1重量部より少ないと、十分な重合安定性を得ることが困難であり、重合凝集物が生成し易くなる。逆に、20重量部を越えると、水溶液粘度が大きくなって、重合安定性が低くなる。

【0032】本発明においては、必要に応じて、水溶性高分子を含有する分散剤を用いることができる。水溶性高分子としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等を例示することができる。本発明においては、界面活性剤を使用する必要は無いが、帯電特性の環境依存性が大きく成らない範囲で懸濁重合を安定に行うために使用することができる。

【0033】このようにして得られた重合体粒子は、体積平均粒径が、通常2〜10μm、好ましくは2〜9μm、特に好ましくは、3〜8μmが得られる。また、体積平均粒径（dv）／個数平均粒径（dp）が、通常、1.7以下、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.3以下の着色微粒子が得られる。また、このようにして得られた粒子に、更に重合性単量体、重合開始剤、帯電制御剤を追加して重合させ、コアシェル構造を持つ現像剤、いわゆるカプセルタイプの現像剤を得ることもできる。

【0034】本発明においては、上述したとおり、シェル用単量体を更に反応させることができる。上述の方法により得られた着色微粒子がコア粒子であり、これを構成する重合体のガラス転移温度（Tg）よりも高いガラ

ス転移温度を有する重合体をシェルとする。シェル用単量体を組成する単量体として、スチレン、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が80℃を超える重合体を形成する単量体をそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。シェル用単量体からなる重合体のガラス転移温度が少なくともコア粒子を形成する重合体のガラス転移温度よりも高くなるように設定する必要がある。シェル用単量体により得られる重合体のガラス転移温度は、重合法トナーの保存安定性を向上させるために、通常、50℃超過120℃以下、好ましくは60℃超過110℃以下、より好ましくは80℃超過105℃以下である。コア粒子を形成する重合体とシェル用単量体からなる重合体との間のガラス転移温度の差は、通常、10℃以上、好ましくは20℃以上、より好ましくは30℃以上である。

【0035】シェル用単量体は、コア粒子（着色微粒子）の存在下に重合する際に、コア粒子の数平均粒子径よりも小さい液滴とすることが好ましい。シェル用単量体の液滴の粒径が大きくなると、シェルが均一に付着できないので、保存性が低下傾向になる。シェル用単量体を小さな液滴とするには、シェル用単量体と水系分散媒体との混合物を、例えば、超音波乳化機などを用いて、微分散処理を行う。得られた水分散液をコア粒子の存在する反応系へ添加することが好ましい。

【0036】シェル用単量体は、20℃の水に対する溶解度により特に限定されないが、20℃の水に対する溶解度が0.1重量%以上の、水に対する溶解度の高い単量体はコア粒子に速やかに移行しやすくなるので、保存性のよい重合体粒子を得やすい。20℃の水に対する溶解度が0.1重量%以上の単量体としては、メチルメタクリレート、メチルアクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；4-ビニルピリジン等の含窒素ビニル化合物；酢酸ビニル、アクロレインなどが挙げられる。

【0037】一方、20℃の水に対する溶解度が0.1重量%未満の単量体を用いた場合では、コア粒子へ移行が遅くなるので、前述のごとく、単量体を微小な液滴にして重合することが好ましい。また、20℃の水に対する溶解度が0.1重量%未満の単量体を用いた場合でも、20℃の水に対する溶解度が5重量%以上の有機溶媒を反応系に加えることによりシェル用単量体コア粒子にすばやく移行するようになり、保存性のよい重合体粒子が得やすくなる。20℃の水に対する溶解度が0.1重量%未満のシェル用単量体としては、スチレン、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチレン、プロピレンなどが挙げられる。

【0038】20℃の水に対する溶解度が0.1重量%未満のシェル用単量体を用いた場合に好適に使用される

有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、ブチルアルコール等の低級アルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル等のエーテル；ジメチルホルムアミド等のアミドなどを挙げることができる。有機溶媒は、分散媒体（水と有機溶媒との合計量）に対するシェル用単量体の溶解度が0.1重量%以上となる量を添加する。具体的な有機溶媒の量は有機溶媒、シェル用単量体の種類及び量により異なるが、水系分散媒体100重量部に対して、通常、0.1～50重量部、好ましくは0.1～40重量部、より好ましくは0.1～30重量部である。有機溶媒とシェル用単量体とを反応系に添加する順序は特に限定されないが、コア粒子へのシェル用単量体の移行を促進し保存性のよい重合体粒子を得やすくするために、有機溶媒を先に添加し、その後シェル用単量体を添加するのが好ましい。

【0039】20℃の水に対する溶解度が0.1重量%未満の単量体と0.1重量%以上の単量体とを併用する場合には、先ず20℃の水に対する溶解度が0.1重量%以上の単量体を添加し重合し、次いで有機溶媒を添加し、20℃の水に対する溶解度が0.1重量%未満の単量体を添加し重合することが好ましい。この添加方法によれば、重合法トナーの定着温度を調整するためにコア粒子の存在下に重合する単量体から得られる重合体のT_gや、単量体の添加量を適宜制御することができる。

【0040】本発明においては、シェル用単量体に帯電制御剤を混合した後、反応系に添加して重合させることがトナーの帯電性を向上させるために好ましい。帯電制御剤は、トナーの帯電性を向上させるために、使用される。帯電制御剤としては、各種の正帯電または負帯電の帯電制御剤を用いることができる。帯電制御剤の具体例としては、ボントロンN01（ニグロシン、オリエント化学社製）、ニグロシンEX（オリエント化学社製）、スピロンブラックTRH（保土ヶ谷化学社製）、T-77（保土ヶ谷化学社製）、ボントロンS-34（オリエント化学社製）、ボントロンE-84（オリエント化学社製）、4級アンモニウム塩含有樹脂、スルホン酸基含有樹脂等の帯電制御樹脂等を挙げることができる。帯電制御剤は、シェル用単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の割合で用いられる。

【0041】シェル用単量体コア粒子の存在下に重合する具体的な方法としては、前記コア粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用単量体を添加して継続的に重合する方法、又は別の反応系で得たコア粒子を仕込み、これにシェル用単量体を添加して段階的に重合する方法などを挙げることができる。シェル成分用単量体は反応系中に一括して添加するか、またはプランジャ

ポンプなどのポンプを使用して連続的もしくは断続的に添加することができる。

【0042】（シェル用重合開始剤）本発明の重合法トナーにおいて、シェル用単量体を添加する際に、水溶性のラジカル開始剤を添加することがコアシェル型重合体粒子を得やすくするために好ましい。シェル用単量体の添加の際に水溶性重合開始剤を添加すると、シェル用単量体に移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性ラジカル開始剤が進入し、コア粒子表面に重合体（シェル）を形成しやすくなるからであると考えられる。

【0043】水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4、4-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2、2-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、2、2-アゾビス-2-メチル-N-1、1-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド等のアゾ系開始剤；クメンパーオキシド等の油溶性開始剤とレドックス触媒の組合せ；などを挙げることができる。水溶性重合開始剤の量は、重合性単量体B基準で、通常、0.01～20重量部である。

【0044】本発明の現像剤のうちコアシェル構造を有するものの場合、コア粒子用単量体（コア粒子を形成する重合体）とシェル用単量体との重量比率は、通常、80/20～99.9/0.1である。この範囲であれば保存性が極めて良好となる。シェルは、その平均厚みが、0.001～1.0 μ m、好ましくは0.003～0.5 μ m更に好ましくは0.005～0.2 μ mであると考えられる。厚みが大きくなると定着性が低下し、小さくなると保存性が低下する。なお、本発明のコアシェル構造を有する現像剤は、コア部のすべてがシェルで覆われている必要はない。コア粒子径、及びシェルの厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作為に選択した粒子の大きさ及びシェル厚みを直接測ることにより得ることができ、電子顕微鏡でコアとシェルとを観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径及びシェルを形成する単量体の量から算定することができる。

【0045】本発明の現像剤を構成する外添剤としては、無機粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。無機粒子としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどが挙げられる。有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル共重合体粒子、コアがメタクリル酸エステル重合体で、シェルがスチレン重合体で形成されたコアシェル型粒子などが挙げられる。これらのうち、無機酸化物粒子、特に二酸化ケイ素粒子が好適である。また、これらの粒子表面を疎水化処理することができ、疎水化処理された二酸化ケイ素

粒子が特に好適である。外添剤の量は、特に限定されないが、トナー粒子100重量部に対して、通常、0.1～6重量部である。

【0046】外添剤は2種以上を組み合わせ用いても良い。外添剤を組み合わせ用いる場合には、平均粒子径の異なる2種の無機酸化物粒子または有機樹脂粒子を組み合わせる方法が好適である。具体的には、平均粒子径5～20nm、好ましくは7～18nmの粒子（好適には無機酸化物粒子）と、平均粒子径20nm超過2 μ m以下、好ましくは30nm～1 μ mの粒子（好適には無機酸化物粒子）とを組み合わせ付着させることが好適である。なお、外添剤用の粒子の平均粒子径は、透過型電子顕微鏡で該粒子を観察し、無作為に100個選別粒子径を測定した値の平均値、即ち個数平均粒径である。

【0047】前記2種の外添剤（粒子）の量は、トナー粒子100重量部に対して、平均粒子径5～20nmの粒子が、通常、0.1～3重量部、好ましくは0.2～2重量部、平均粒子径20nm超過2 μ m以下の粒子が、通常、0.1～3重量部、好ましくは0.2～2重量部である。平均粒子径5～20nm粒子と平均粒子径20nm超過2 μ m以下粒子との重量比は、通常、1：5～5：1の範囲、好ましくは3：10～10：3の範囲である。外添剤の付着は、通常、外添剤とトナー粒子とをヘンシェルミキサーなどの混合機に入れて攪拌して行う。

【0048】このようにして得られる本発明の現像剤は、それをイオン交換水煮沸抽出法によって得られた抽出液のpHが約4～7、好ましくは約4.5～6.5のものである。pHが約4に満たない場合やpHが約7を超過する場合、非磁性一成分現像剤の帯電量の環境依存性が大きくなり、環境変化による画質の低下が生じるようになる。本発明において、pHの数値の「約」は、一桁下を四捨五入してその数字に入るものを言い、例えば、pH約7はpH6.5～7.4を意味し、pH約6.5はpH6.45～6.54を意味する。なお、ここでいうイオン交換水煮沸抽出法は、現像剤6gを、陽イオン交換処理と陰イオン交換処理によってpHが約7となったイオン交換水100gに分散し、これを加熱して、煮沸させ、煮沸状態を10分間保持（10分間煮沸）することによって現像剤からの水溶性成分を抽出し、引き続き、別途10分間煮沸しておいた陽イオン交換処理と陰イオン交換処理によってpHが約7となったイオン交換水を追加して煮沸前の容量に戻し、室温（約25℃）に冷却して抽出液をえる方法である。pHは、この方法により得られた抽出液を、pH計を用いて測定した値である。

【0049】本発明の現像剤は、上述のイオン交換水煮沸抽出法においてイオン交換水の導電率が σ 1であるものを用いて得られた抽出液の導電率 σ 2が20 μ S/c

m、好ましくは $15 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、 $\sigma 2 - \sigma 1$ が、 $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、好ましくは $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下である。 $\sigma 2$ が大きい場合あるいは $\sigma 2 - \sigma 1$ が大きい場合には、非磁性一成分現像剤の帯電量の環境に対する依存性が高くなって、環境変動（温度や湿度の変化）による画質の低下を引き起こすようになる。

【0050】さらに、本発明の現像剤は、当該現像剤 1 g を導電率 $\sigma 1$ の陽イオン交換処理と陰イオン交換処理されたイオン交換水 20 ml に分散して分散液を得、この分散液を十分に攪拌してから、当該分散液を濾過した濾液の導電率 $D 2$ としたときに、 $D 2 - \sigma 1$ が、通常、 $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 未満、好ましくは $4 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下である。 $D 2 - \sigma 1$ が大きくなると、非磁性一成分現像剤の帯電量の環境に対する依存性が高くなり、環境変動（温度や湿度の変化）による画質の低下を招くことになる。

【0051】本発明の現像剤は、その体積平均粒径 (d_v) が、通常、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1.5 \sim 15 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1.5 \sim 8 \mu\text{m}$ である。また、体積平均粒径 (d_v) / 個数平均粒径 (d_p) は、通常、1.7 以下、好ましくは 1.5 以下である。

【0052】本発明の現像剤は、その長径 r_l と短径 r_s との比 (r_l / r_s) が通常、 $1 \sim 1.2$ 、好ましくは $1 \sim 1.1$ のものである。この比が大きくなると、画像の解像度が低下する傾向にあり、また、画像形成装置のトナー収納部に当該トナーを納めたときにトナー同時の摩擦が大きくなるので外添剤が剥離したりして、耐久性が低下する傾向にある。

【0053】本発明の現像剤の製法は、特に限定されないが、好適には、重合性単量体を懸濁重合して得られる現像剤用重合体粒子水分散液を、前記現像剤用重合体粒子の体積平均粒径より大きな体積平均粒径を有する濾過用重合体粒子からなる濾過ケーキ層を通して濾過脱水して、洗浄する工程、洗浄した現像剤用重合体粒子を乾燥する工程、現像剤用重合体粒子表面に外添剤を付着させる工程とを有するものである。

【0054】上述した洗浄工程において用いる濾過用重合体粒子は、現像剤用重合体粒子の体積平均粒径よりも、通常 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 大きい体積平均粒径を有するものである。濾過用重合体粒子が現像剤用重合体粒子よりも小さい場合、濾過ケーキ層が細密充填となり、粒子間の空隙がなくなることにより脱水性が悪くなり、得られる重合体粒子の含水率が高くなって、帯電量などの環境依存性が大きくなることがある。

【0055】濾過用重合体粒子は、それを構成する重合体の種類によって特に制限されないが、現像剤への異物混入を最小限に抑えるために、現像剤重合体粒子と同様の重合体で構成され、且つ、着色剤、帯電制御剤、離型剤などを含有するものが好まし。具体的な重合体としては、スチレン系単量体と、アクリル酸若しくはメタクリ

ル酸の誘導体との共重合体、特に、スチレンと（メタ）アクリル酸アルキルエステルとの共重合体が好適に用いられる。

【0056】本発明の製法においては、この濾過用重合体粒子からなる濾過ケーキ層を通して濾過脱水する。濾過ケーキ層の厚さは、通常 $2 \sim 20 \text{mm}$ であり、好ましくは $5 \sim 15 \text{mm}$ である。

【0057】濾過脱水の方法は特に制限されない。例えば、遠心濾過法、真空濾過法、加圧濾過法などを挙げることができる。これらのうち遠心濾過法が好適である。濾過脱水装置としては、ピーラーセントリフュージョン、サイホンピーラーセントリフュージョンなどを挙げることができる。遠心濾過法においては、遠心重力を、通常、 $400 \sim 3000 \text{G}$ 、好ましくは $800 \sim 2000 \text{G}$ に設定する。脱水後の含水率は、通常、 $5 \sim 30$ 重量%、好ましくは $8 \sim 25$ 重量% である。含水率が高いと乾燥工程に時間を要するようになり、また水中の不純物濃度が低くても含水率が高いと乾燥によって不純物が濃縮され、現像剤の環境依存性が大きくなる。

【0058】なお、ここでいう含水率は含水粒子 2 g をアルミ皿に採取し、それを精秤 (W_0 [g]) し、 105°C に設定した乾燥機に 1 時間放置し、冷却後、精秤 (W_1 [g]) し、以下の式で計算した値である。

$$\text{含水率} = ((W_0 - W_1) / W_0) \times 100$$

【0059】懸濁重合で得られる現像剤用重合体粒子分散液の pH は、通常 $8 \sim 12$ 、好ましくは $8.5 \sim 11$ のものである。pH が低すぎると、現像剤用重合体粒子の粒径分布が広がる。また、濾過脱水する際の現像剤用重合体粒子水分散液の pH を 6.5 以下に調整するのが好ましい。調整には、硫酸、塩酸などの鉱酸；カルボン酸などの有機酸を用いる。特に硫酸が好適である。

【0060】上述した本発明の現像剤の製法は、定着温度が、通常、 $80 \sim 140^\circ\text{C}$ 、好ましくは $80 \sim 130^\circ\text{C}$ の、いわゆる低温定着現像剤、特に低温定着非磁性一成分現像剤を得る方法として好適である。低温定着現像剤は、それを構成する現像剤用重合体粒子全体のガラス転移温度 (T_g) が低いか、あるいは、当該粒子が低いガラス転移温度を有するコアと高いガラス転移温度を有するシェルとからなるコアシェル型の重合体粒子で構成されているものが好適である。本発明の画像形成方法は、静電潜像を、前記の現像剤を用いて現像して現像剤像を得、転写材に当該現像剤像を転写し、定着することを特徴とするものである。

【0061】本発明の画像形成方法を図面に基づき詳細に説明する。図 1 は画像形成装置の一態様を示す図である。画像形成装置には、感光体としての感光ドラム 1 が矢印 A 方向に回転自在に装着してある。感光ドラム 1 は導電性支持ドラム体の外周面に光導電層を設けたものである。光導電層は、例えば、有機系感光体、セレン感光体、酸化亜鉛感光体、アモルファスシリコン感光体など

で構成される。

【0062】感光ドラム1の周囲には、その周方向に沿って、帯電手段としての帯電ロール3、静電潜像形成手段としてのレーザー光照射装置4、現像手段としての現像ロール8、転写手段としての転写ロール6及びクリーニング装置2が配置されている。

【0063】帯電ロールは感光ドラムの表面をプラスまたはマイナスに様に帯電させるためのものであり、帯電ロールに電圧を印加し且つ帯電ロールを感光ドラムに接触させることにより、感光ドラムの表面を帯電させている。帯電ロール3はコロナ放電による帯電手段に置き換えることも可能である。レーザー光照射装置4は、画像信号に対応した光を、一様に帯電された感光ドラムの表面に所定のパターンで照射し、光が照射された部分に静電潜像を形成する（反転現像の場合）。また光が照射されない部分に静電潜像を形成する（正規現像の場合）ためのものもある。その他の静電潜像形成手段としては、LEDアレイと光学系とから構成されるものが挙げられる。現像ロールは感光ドラム1の静電潜像に現像剤を付着させ現像するためのものであり、反転現像においては光照射部にのみ現像剤を付着させ、正規現像においては、光非照射部にのみ現像剤を付着させるように、現像ロールと感光ドラムとの間にバイアス電圧が印加される。

【0064】現像ロールの隣には、現像剤10が收容されるケーシング11内に、現像ロール8と供給ロール12とが設けられている。現像ロールは感光ドラムに一部接触するように近接して配置され、感光ドラムと反対方向Bに回転するようになっている。供給ロール12は現像ロールに接触して現像ロールと同じ方向Cに回転し、現像ロールの外周に現像剤を供給するようになっている。現像ロールの周囲において、供給ロールとの接触点から感光ドラムとの接触点までの間の位置に、層厚規制手段としての現像ロール用ブレード9が配置してある。このブレード9は、導電性ゴムやステンレス鋼で構成されており、現像ロール上の現像剤への電荷注入を行うため、 $|200V| \sim |600V|$ の電圧が印加されている。そのために、ブレード9の電気抵抗率は10の6乗 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。

【0065】画像形成装置のケーシング11には、前述の現像剤10が收容されている。本発明の現像剤は、流動性及び保存性に優れているので、ケーシング11内において現像剤が凝集することがなく、またかすれやカブリなどの画像不良を生じることもない。

【0066】転写ロール6は、現像ロールにより形成された感光ドラム表面の現像剤像を転写材7に転写するためのものである。転写材としては、紙やOHPシートのような樹脂が挙げられる。転写手段としては、転写ロール以外にコロナ放電装置や、転写ベルトなどを挙げることができる。

【0067】転写材に転写された現像剤像は、定着手段によって転写材に固定される。定着手段は、通常、加熱手段と圧着手段からなる。転写材に転写された現像剤を加熱手段により加熱し、現像剤を溶融させ、溶融した現像剤を圧着手段により転写材の表面に押しつけ固定する。本発明の画像形成装置においては、前述の現像剤を用いるので、加熱手段による加熱温度が低くても、トナーが容易に溶融し、圧着手段で軽く押しつけると、現像剤が平滑な状態になって転写材表面に固定されるので、高速での印刷または複写が可能である。また、OHP透過性に優れている。

【0068】クリーニング装置2は、感光ドラムの表面に残留した転写残り現像剤を清掃するためのものであり、例えば清掃用ブレードなどで構成される。なお、このクリーニング装置は、現像ロールによる現像と同時にクリーニングを行う方式を採用する場合には、必ずしも設置することを要しない。

【0069】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。

【0070】本実施例では、以下の方法で評価した。

(粒径) 現像用及び濾過用重合体粒子はマルチサイザー(コールター社製)により測定した体積平均粒径(単位: μm)である。マルチサイザーによる測定は、アパーチャー径: $100\mu\text{m}$ 、媒体: イソトンII、濃度10%、測定粒子個数: 50000個の条件で行った。

【0071】(含水率) 含水粒子2gをアルミ皿に採取し、それを精秤(W_0 [g])し、 105°C に設定した乾燥機に1時間放置し、冷却後、精秤(W_1 [g])し、以下の式で計算した値である。

$$\text{含水率} = ((W_0 - W_1) / W_0) \times 100$$

【0072】(pH) 現像剤6gを、陽イオン交換処理と陰イオン交換処理によってpHが約7となったイオン交換水100gに分散し、これを加熱して、煮沸させ、煮沸状態を10分間保持(10分間煮沸)後、引き続き、別途10分間煮沸しておいた陽イオン交換処理と陰イオン交換処理によってpHが約7となったイオン交換水を追加して煮沸前の容量に戻し、室温(約 25°C)に冷却した抽出液を、pH計を用いて測定した値である。

【0073】(導電率 σ_2) 現像剤6gを、陽イオン交換処理と陰イオン交換処理によってpHが約7となったイオン交換水100gに分散し、これを加熱して、煮沸させ、煮沸状態を10分間保持(10分間煮沸)後、引き続き、別途10分間煮沸しておいた陽イオン交換処理と陰イオン交換処理によってpHが約7となったイオン交換水を追加して煮沸前の容量に戻し、室温(約 25°C)に冷却した抽出液の導電率 σ_2 を測定した。陽イオン交換処理と陰イオン交換処理によってpHが約7とな

ったイオン交換水の導電率を $\sigma 1$ として $\sigma 2 - \sigma 1$ を算出した。

【0074】(導電率D2) 現像剤1gを導電率 $\sigma 1$ の陽イオン交換処理と陰イオン交換処理されたイオン交換水20mlに分散して分散液を得、この分散液を十分に攪拌してから、当該分散液を濾過した濾液の導電率D2を測定した。陽イオン交換処理と陰イオン交換処理によってpHが約7となったイオン交換水の導電率を $\sigma 1$ として、D2- $\sigma 1$ を算出した。

【0075】(定着温度) 市販の非磁性一成分現像方式のプリンター(4枚機)の定着ロール部の温度を変化できるように改造したプリンターを用いて、定着試験を行った。定着試験は、改造プリンターの定着ロールの温度を変化させて、それぞれの温度での定着率を測定し、温度一定着率の関係を求め、定着率80%の温度を定着温度と定義した。定着率は、改造プリンターで印刷した試験用紙における黒ベタ領域の、テープ剥離操作前後の画像濃度の比率から計算した。すなわち、テープ剥離前の画像濃度をID前、テープ剥離後の画像濃度をID後とすると、定着率は、次式から算出することができる。

定着率(%) = (ID後/ID前) × 100

ここで、黒ベタ領域とは、その領域内部の(プリンター制御部を制御する下層的な)ドットの全てに現像剤を付着させるようにした制御領域のことである。テープ剥離操作とは、試験用紙の測定部分に粘着テープ(住友スリーエム社製スコッチメンディングテープ810-3-18)を貼り、一定圧力で押圧して付着させ、その後、一定速度で紙に沿った方向に粘着テープを剥離する一連の操作である。また、画像濃度は、マクベス(McBeth)社製反射式画像濃度測定機を用いて測定した。

【0076】(流動性) 目開きが各々150 μ m、75 μ m及び45 μ mの3種の篩をこの順に上から重ね、一番上の篩上に測定する現像剤を4g精秤して乗せる。次いで、この重ねた3種の篩を、粉体測定機(細川ミクロン社製、商品名「Powder Tester」)を用いて、振動強度4の条件で、15秒間振動した後、各篩上に残った現像剤の重量を測定する。各測定値を以下の式に入れて、流動性の値を算出する。1サンプルにつき3回測定し、その平均値を求めた。

算出式:

$a = (150 \mu\text{m篩に残った現像剤重量 (g)}) / 4 \text{ g} \times 100$

$b = (75 \mu\text{m篩に残った現像剤重量 (g)}) / 4 \text{ g} \times 100 \times 0.6$

$c = (45 \mu\text{m篩に残った現像剤重量 (g)}) / 4 \text{ g} \times 100 \times 0.2$

流動性(%) = 100 - (a + b + c)

【0077】(保存性) 現像剤を密閉可能な容器に入れて、密閉した後、当該容器を55℃の温度に保持した恒温水槽の中に沈める。8時間経過した後、恒温水槽から

容器を取り出し、容器内の現像剤を42メッシュの篩上に移す。この際、容器内での現像剤の凝集構造を破壊しないように、容器内から現像剤を静かに取り出し、かつ、注意深く篩上に移す。この篩を、前記の粉体測定機を用いて、振動強度4.5の条件で、30秒間振動した後、篩上に残った現像剤の重量を測定し、凝集現像剤の重量とした。最初に容器に入れた現像剤の重量に対する凝集現像剤の重量の割合(重量%)を算出した。1サンプルにつき3回測定し、その平均値を保存性の指標とした。

【0078】(帯電量の環境依存性) 温度10℃、湿度20%RHのL/L環境又は温度35℃、湿度80%RHのH/H環境下で、非磁性一成分現像方式のプリンター(4枚機)に現像剤を入れ、1昼夜放置後、ハーフトーンの印字パターンを5枚印字し、その後、現像ローラ上の現像剤を吸引式帯電量測定装置に吸引し、帯電量と吸引量から単位重量当たりの帯電量を測定した。各環境下における帯電量の変化から現像剤の環境変動の状況を評価した。

【0079】(画質の環境依存性) 前述の改造プリンターを用いて、35℃×80RH%(H/H)環境および10℃×20RH%(L/L)の各環境下で初期から連続印字を行い、反射濃度計(マクベス製)で印字濃度が1.3以上で、かつ、白色度計(日本電色社製)で測定した非画像部のカブリが10%以下の画質を維持できる連続印字枚数を調べ、以下の基準で現像剤による画質の環境依存性を評価した。

○: 上記画質を維持できる連続印字枚数が10000枚以上、

△: 上記画質を維持できる連続印字枚数が5000以上、10000枚未満、

×: 上記画質を維持できる連続印字枚数が5000枚未満。

【0080】実施例1

スチレン78部及びn-ブチルアクリレート22部から得られるコア用単量体(得られる共重合体の計算 $T_g = 50^\circ\text{C}$)と、カーボンブラック(デグサ社製、商品名「プリンテックス150T」)7部、帯電制御剤(保土谷化学社製、商品名「スピロンブラックTRH」)1部、ジビニルベンゼン0.3部、ポリメタクリル酸エステルマクロモノマー(東亜合成化学工業社製、商品名「AA6」、 $T_g = 94^\circ\text{C}$)0.8部、ペンタエリスリトール=テトラステアレート10部及びt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート4部とを高剪断力で混合可能なホモミキサー(TK式、特殊機化工社製)により、12000rpmの回転数で攪拌、混合して、均一分散し、コア用単量体混合物を得た。

【0081】一方、メチルメタクリレート(計算 $T_g = 105^\circ\text{C}$)10部と水100部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シエル用単量体の水分散液を得た。シエ

ル用単量体の液滴の粒径は、得られた液滴を 1%ヘキサメタンリン酸ナトリウム水溶液中に濃度 3%で加え、マイクロトラック粒径分布測定器で測定したところ、D90 が $1.6\mu\text{m}$ であった。

【0082】他方、イオン交換水 250 部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）9.8 部を溶解した水溶液に、イオン交換水 50 部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）6.9 部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液を調製した。精製した上

記コロイドの粒径分布をマイクロトラック粒径分布測定器（日機装社製）で測定したところ、粒径は、D50（個数粒径分布の 50%累計値）が $0.38\mu\text{m}$ で、D90（個数平均粒径の 90%累積値）が $0.82\mu\text{m}$ であった。このマイクロトラック粒径分布測定器による測定においては、測定レンジ = $0.12 \sim 704\mu\text{m}$ 、測定時間 = 30 秒、媒体 = イオン交換水の条件で行った。

【0083】上記により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、上記コア用単量体混合物を投入し、TK 式ホモミキサーを用いて 12000 rpm の回転数で高剪断攪拌して、コア用単量体混合物の液滴を造粒した。この液滴が造粒された単量体混合物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、 90°C で重合反応を開始させ、重合転化率 85%に達したときに前記シェル用単量体水分散液 110 部及び過硫酸カリウム 1 部を添加し、5 時間反応を継続した後、反応を停止し、pH 11 のコアシェル型の現像剤用重合体粒子の水分散液を得た。

【0084】上記により得たコアシェル型の現像剤用重合体粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸により系の pH を約 5.5 にして酸洗浄（ 25°C 、10 分間）を行った。次いで、連続式ベルトフィルター（住友重機械工業社製、商品名「イーグルフィルター」）をもちいて、脱水し、脱水後、洗浄水を振りかけて水洗浄を行った。

【0085】水洗浄後、現像剤用重合体粒子を再度水に分散させ、次いで、サイホンピーラーセントリフージ（三菱化工機社製、商品名「HZ40Si」）を用いて、遠心重力 1200 G、層圧 10 mm で、層面積 0.25m^2 の濾過ケーキ層（濾過用重合体粒子：体積平均粒径 = $7.8\mu\text{m}$ 、構成 = スチレン 85 部、n-ブチルアクリレート 15 部、ジビニルベンゼン 0.3 部、離型剤 2 部、カーボンブラック（キャボット社製、商品名「モナーク 120」7 部、及び帯電制御剤（保土ヶ谷化学社製、商品名「スピロンブラック TRH」）1 部を懸濁重合して得たもの）、洗浄剤用イオン交換水 40 部/時間、水分散液の供給量 120 部/時間の条件で遠心濾過脱水して含水率 15%の現像剤用重合体粒子を分離し、最後に乾燥機にて 45°C で 2 昼夜乾燥を行い、現像剤用重合体粒子 100 部に、疎水化処理したシリカ（日本アエロジル社製、商品名「AEROSIL R-17

0」、個数平均粒径 15nm ）1 部、及び疎水化処理したシリカ（日本アエロジル社製、商品名「AEROSIL RX-50」、個数平均粒径 40nm ）1 部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して非磁性一成分現像剤を製造した。

【0086】上記処方により得られた現像剤の体積固有抵抗は、 $11.51\log\Omega\cdot\text{cm}$ であった。また現像剤用重合体粒子の体積平均粒径（ d_v ）は $6.9\mu\text{m}$ であり、体積平均粒径と個数平均粒径との比（ d_v/d_p ）は 1.27 であり、トナーの長径と短径との比（ r_l/r_s ）は 1.1 であった。画像評価では、高温高湿（H/H）環境及び低温低湿（L/L）環境の何れにおいても、色調がよく、画像濃度が高く、カブリのない極めて良好な画像が得られた。その他の評価結果を表 1 に示した。

【0087】実施例 2

実施例 1 において硫酸による酸洗浄を pH 3.0 で行った他は、実施例 1 と同様にして現像剤を得、濾過後の含水率は 14% であった。遠心濾過の操作性は 5 時間以上の連続運転でも目詰まりは起こらない程に良好であった。その他の評価結果を表 1 に示した。

【0088】実施例 3

実施例 1 において、濾過用重合体粒子を、体積平均粒径 $9.5\mu\text{m}$ の濾過用重合体粒子（構成 = スチレン 85 部、n-ブチルアクリレート 15 部、ジビニルベンゼン 0.3 部、離型剤 2 部、カーボンブラック（キャボット社製、商品名「モナーク 120」7 部、及び帯電制御剤（保土ヶ谷化学社製、商品名「スピロンブラック TRH」）1 部を懸濁重合して得たもの）に変えた他は、実施例 1 と同様にして現像剤を得た。濾過後の含水率は 12% であった。遠心濾過の操作性は 5 時間以上の連続運転でも目詰まりは起こらない程に良好であった。その他の評価結果を表 1 に示した。

【0089】比較例 1

実施例 2 において、濾過用重合体粒子を体積平均粒径 $6.1\mu\text{m}$ の濾過用重合体粒子（構成 = スチレン 85 部、n-ブチルアクリレート 15 部、ジビニルベンゼン 0.3 部、離型剤 2 部、カーボンブラック（キャボット社製、商品名「モナーク 120」）7 部及び帯電制御剤（保土ヶ谷化学社製、商品名「スピロンブラック TRH」）1 部を懸濁重合したもの）に変えた他は、実施例 2 と同様にして現像剤を得た。遠心濾過器はすぐに目詰まりを起こし、連続運転が困難であった。また、濾過脱水で得られた重合体粒子の含水率は 28% であった。評価結果を表 1 に示した。

【0090】比較例 2

連続式ベルトフィルターによる水洗浄の後、再度水に分散させず、且つ、遠心濾過脱水を行わなかった他は実施例 2 と同様にして現像剤を得た。評価結果を表 1 に示した。

【0091】比較例3

実施例1において硫酸により現像剤用重合体粒子の分散液のpHを約6.9にして酸洗浄(25℃、10分間)を行い、体積平均粒径6.3 μ mの濾過用重合体粒子(構成=スチレン85部、n-ブチルアクリレート15部、ジビニルベンゼン0.3部、離型剤2部、カーボンブラック(キャボット社製、商品名「モナーク120」)*

*1部を懸濁重合して得たもの)を用いた他は、実施例1と同様にして現像剤を得た。遠心濾過器はすぐに目詰まりを起こし、連続運転が困難であった。評価結果を表1に示した。

【0092】

【表1】

(表 1)

| | 実施例 | | | 比較例 | | |
|-----------------------------------|------|------|------|----------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 濾過時の分散液pH | 5.5 | 3.0 | 5.3 | 3.3 | 3.1 | 6.8 |
| 濾過用粒子 | | | | | | |
| 粒径 (μ m) | 7.8 | 7.8 | 9.5 | 6.1 | — | 6.3 |
| 5 μ m以下 (%) | 39 | 27 | 21 | 60 | — | 44 |
| 現像剤用粒子 | | | | | | |
| 粒径 (μ m) | 6.9 | 7.0 | 7.0 | 7.2 | 7.1 | 7.0 |
| 濾過含水率 (%) | 15 | 14 | 12 | 28 | 35 | 42 |
| 濾過操作性 | O | O | O | x | x | x |
| 現像剤 | | | | | | |
| pH | 4.75 | 5.10 | 6.30 | 3.87 | 3.55 | 7.26 |
| $\sigma 2$ (μ S/cm) | 14.9 | 14.4 | 13.3 | 28.4 | 36.4 | 42.8 |
| $\sigma 2-\sigma 1$ (μ S/cm) | 4.5 | 4.7 | 3.5 | 18.8 | 26.2 | 32.4 |
| D2 (μ S/cm) | 5.5 | 5.3 | 4.8 | 11.1 | 14.3 | 17.5 |
| D2- $\sigma 1$ (μ S/cm) | 3.5 | 3.2 | 2.8 | 9.1 | 12.4 | 15.0 |
| 定着温度 (℃) | 120 | 125 | 120 | 135 | 135 | 130 |
| 流動性 (%) | 87 | 90 | 92 | 68 | 62 | 70 |
| 保存性 (%) | 3 | 2 | 3 | 12 | 18 | 11 |
| 帯電量 (μ C/g) | | | | | | |
| H/H | -28 | -30 | -27 | -26 | -27 | -22 |
| L/L | -31 | -32 | -30 | -38 | -40 | -33 |
| 画質 | | | | | | |
| H/H | O | O | O | x | x | x |
| L/L | O | O | O | Δ | Δ | Δ |

【0093】

【発明の効果】本発明のよれば、保存性、流動性に優れ、且つ、低温低湿環境下、高温高湿環境下、いずれにおいても帯電量が余り変化せず、画質の低下がほとんど見られない安定しているので、非磁性一成分現像方式の印刷機や、複写機に好適に使用することができる。

【0094】

【図面の簡単な説明】

※【図1】画像形成層値の一態様を示す図である。

【0001】

【符号の説明】

- 1…感光ドラム
3…帯電ロール
6…転写ロール
8…現像ロール

※ 10…現像剤

【図1】

